

하이드록시 에틸아크릴레이트가 광접착 수지 물성에 미치는 영향

김태이 · 강호종[†]

단국대학교 고분자공학과

(2016년 11월 9일 접수, 2016년 12월 5일 수정, 2016년 12월 14일 채택)

Effect of 2-Hydroxyethyl Acrylate on Physical Properties of Optically Clear Resin

Taeyee Kim and Ho-Jong Kang[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Gyeonggi-do 16890, Korea

(Received November 9, 2016; Revised December 5, 2016; Accepted December 14, 2016)

초록: 광소자용 무용제 접착제로 사용되는 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA)에 2-hydroxyethyl acrylate(2-HEA) 첨가가 광접착 수지 물성에 미치는 영향을 확인하였다. 2-HEA 첨가에 의하여 유리전이온도가 증가하는 것으로 보아 상대적으로 hard한 2-HEA에 의하여 peel strength와 holding power가 증가함을 확인하였으며 이때 최대 2-HEA 함량은 50%임을 알 수 있었다. 이러한 접착력 증가는 2-HEA의 hard한 물성과 함께 함유된 OH 기능기에 의한 친수성 증가에 기인됨을 알 수 있었다. 아울러 2-HEA 첨가는 굴절률 증가 및 헤이즈 증가와 같은 접착제 광학적 특성 변화를 유발시킨다. 광접착제의 문제점인 헤이즈 증가는 열처리에 의하여 개선될 수 있음을 확인하였다.

Abstract: Effect of 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA) on the optical clear resin (OCR) made by solvent free polymerization was studied. It was found that peel strength and holding power increased with increasing of HEA content up to 50% and as a result, the glass transition temperature of adhesive was increased. The enhancement of adhesion properties is due to the increasing hard characteristics of HEA as well as hydrophilicity by OH group in HEA. In addition, HEA caused the increase of refractive index and optical haze. The increase of haze, which caused the optical problem in electronic device, could be controlled by thermal treatment of adhesive.

Keywords: optically clear resin, acrylate adhesive, 2-hydroxyethyl acrylate peel strength, holding power, optical properties.

서 론

광소자에 사용되는 접착 소재는 접착제로 불리는 감압접착제(pressure sensitive adhesive; PSA)로¹⁻³ 접착 표면에 잘 스며드는 젖음 특성과 함께 잔여물 없이 떨어져야 하는 내부 응집력이 동시에 공존해야 할 특성을 가져야 한다. 이와 함께 광학용 소자 특성상 우수한 광학 특성과 함께 오염을 최소화하기 위한 무용제 타입 합성인 광중합이^{4,6} 가능해야 한다.

이러한 요구조건을 만족하는 고분자로서 아크릴 계열은 고분자 사슬 구조상 투명한 성질과 용매를 쓰지 않고 광중합이라는 친환경적 합성 방법이 가능하여 가장 널리 사용되는 광학용 접착 소재이다.^{7,9} 아크릴 소재는 다양한 유리전이온도를 갖는 경직 혹은 유연한 성질의 단량체가 존재하여 이들 혼합에 의하여 젖음성과 응집력의 변화를 동시에 구현할 수

있다. 유리전이온도가 낮아 유연한 접착부여용 단량체인 2-ethylhexylacrylate(2-EHA), isooctyl acrylate(IOA) 그리고 *n*-butyl acrylate(BA) 등은 광학용 접착 소재의 주 단량체로 사용되며 유리전이온도가 상대적으로 높은 ethyl acrylate(EA), methyl acrylate(MA) 그리고 vinyl acrylate(VA)와 같은 경직된 단량체는 기계적 물성을 증가시키는 공단량체로 적용된다. 이와 함께 접착제에 다양한 기능성을 부여하기 위한 기능성 단량체가 함께 사용되어지기도 한다.

기능성 단량체^{10,11} 중 2-hydroxyethyl acrylate(2-HEA)는 주 단량체가 갖지 못하는 OH기를 가지고 있어 OH기의 전자 활성화에 의한 광중합 메커니즘 조절이 가능하여 전환율에 의한 점도 조절,¹² OH기 친수성에 따른 기재와의 접착성 개선¹³ 및 재작업성 향상¹⁴ 등으로 장점이 있으나 2-HEA가 광학용 접착제 물성에 미치는 영향에 대한 연구는 많지 않다.

본 연구에서는 주 단량체로 2-EHA를 사용하고 기능성 단량체로 2-HEA를 첨가하여 이에 따른 접착제의 다양한 물성 변화에 대하여 살펴보았다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hjkang@dankook.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

실 험

재료. 본 연구에서는 Figure 1에 나타난 Samchun Chemical사와 Junsei Chemical사에서 각각 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA)에 2-hydroxyethyl acrylate(2-HEA) 특급시약으로 사용하였으며 광중합을 위한 개시제로 Ciba사의 1-hydroxy cyclohexylphenylketone(Irgacure®184)을 사용하였다.

2-EHA/2-HEA 점착제 시립 합성. 자체 제작된 3구 반응기에 2-EHA와 2-HEA를 중량비 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100로 광개시제 0.05 phr를 첨가하여 혼합 10분 동안 15 L/min의 N₂ 가스를 흘려 밀폐하였다. 이를 상온에서 800 rpm의 일정한 속도로 교반하면서 40 W/m², 315~400 nm 파장영역의 UV-A type의 흑광(blacklight)을 조사하였다. 조사 시간은 20~40초로 하였으며 수지 합성 후 추가적인 광합성을 최소화하기 위하여 제조된 시립은 25 °C 암실에서 보관하였다.

2-EHA/2-HEA 점착 필름 제조 및 박리실험용 시편제조. 제조된 점착 수지를 사용하여 클린룸에서 점착 필름을 제조하였다. 점착 수지를 실리콘 처리된 75 μm 두께의 PET 이형 필름 사이에 Kipae사의 Comate 3100 bar coater를 이용해 25 °C에서 코팅하고 이를 315~400 nm 파장영역인 흑광 램프가 부착된 블랙박스 안에서 40 W/m² 조사량으로 2차 UV 경화하여 100 μm 두께 OCR 점착 필름을 제조하였다. 제조된 점착 필름은 폭 25 mm, 길이 250 mm 크기로 잘라 SUS 판에 2 kg 압착 물리를 1회 왕복한 후 25 °C에 20분 보관하여 박리실험 시편을 제조하였다. 열처리가 점착 필름 광학 특성에 미치는 영향을 위하여 제조된 점착 필름을 폭 1 inch, 길이 1 inch로 잘라낸 후 LAB House사의 THC-P-150 항온항습조에서 25~120 °C에서 1시간 체류시킨 후 이들의 광학특성을 확인하였다.

2-EHA/2-HEA 점착 필름 제조 및 박리실험용 시편제조. 2-HEA 첨가에 따른 점착제의 유리전이온도 변화는 Mettler-toledo사의 시차주사열분석장치(DSC 822_e)를 이용하여 -80에

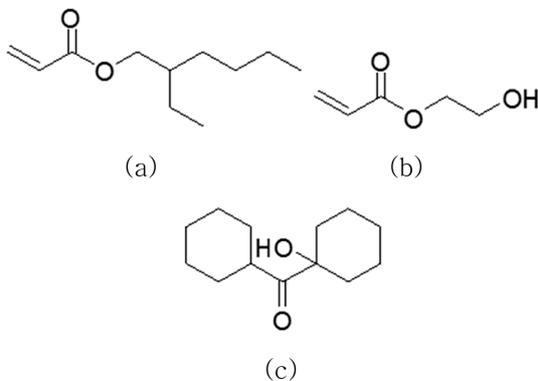


Figure 1. Chemical structures of used materials: (a) 2-EHA; (b) 2-HEA; (c) photo-initiator.

서 80 °C까지 스캔하여 thermogram을 얻어 측정하였다. 박리각도 180° 접착력 시험은 ASTM-D3330에 의하여 LLOYD사의 LR10K 만능시험기를 이용하여 300 mm/min 속도로 박리강도를 측정하였다. 유지력은 80 °C에서 점착 필름에 145 g의 추를 달아 점착 필름이 분리되는 필름의 길이를 측정하여 나타내었다. 젖음 특성을 확인하기 위하여 Electro Optics사의 Phoenix 300을 사용하여 증류수에 의한 점착 필름 위의 접촉각을 측정하여 나타내었다. 점착 필름의 광학 특성 중 투과도와 헤이즈는 적분구가 장착된 Perkin-Elmer사의 UV-Visible spectroscopy(Lambda 950)를 이용하여 380~780 nm의 파장 영역에서 transmittance를 측정 후 550 nm의 값을 투과도로 나타내고, 헤이즈는 전범위로 계산하였다. 점착 수지의 굴절률은 Sun Instrument사의 Abbe refractometer를 이용하여 측정하였다.

결과 및 토론

Figure 2에 2-HEA 첨가가 2-EHA 점착제 유리전이온도에 미치는 영향을 나타내었다. 2-EHA로만 만들어진 아크릴레이트 점착제는 수지의 유연한 특성에 의하여 -61.65 °C에서 유리전이온도를 나타내며 2-HEA로만 만들어진 점착제는 상대적으로 hard하여 0.84 °C에서 유리전이온도를 보인다. 2-EHA/2-HEA 혼합 점착제를 제조하면 하나의 유리전이온도를 가지며 2-HEA 조성비가 증가함에 따라 유리전이온도가 증가함을 알 수 있다. 하나의 유리전이온도는 광중합 과정에서 공중합체가 형성됨을 의미한다. 조성비에 의한 유리전이온도의 증가는 2-HEA의 경직한 성질에 기인되며 그림에서 보는 바와 같이 혼합물 조성비에 따른 유리전이온도 변화를 확인하였으나 혼합체의 유리전이온도를 판단하는 이론적인 Fox 식에 비하여 다소 높은 유리전이온도를 얻을 수 있었다. 이러한 유리전이온도 증가는 점착제의 기계적 물성과 광학적 특

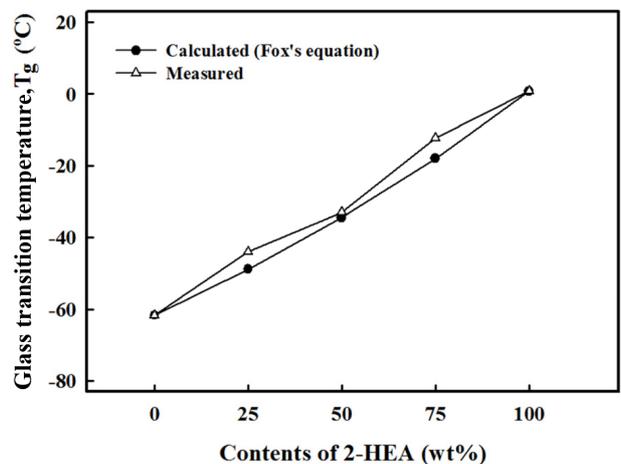


Figure 2. Glass transition temperature of 2-EHA/2-HEA OCR.

성에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

Figure 3에 2-EHA/2-HEA 조성비에 따른 접착(adhesion)특성 중 하나인 180° 박리강도(peel strength)를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 soft한 2-EHA에 hard한 2-HEA가 접착 능력을 향상시킴을 보이거나 지나친 2-HEA의 첨가는 오히려 접착제의 유연성을 떨어뜨려 박리강도를 감소시킴을 알 수 있다. 따라서 그림에서 보는 바와 같이 2-EHA/2-HEA 혼합 접착제의 2-HEA의 함량은 50% 이내로 하는 것이 좋을 것으로 판단된다. Figure 3(b)에 광조사 시간에 의하여 광중합 전환율이 조절된 접착제의 박리강도 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 전환율이 낮은 경우 즉, 접착제의 분자량이 낮은 경우 박리강도가 우수하며 아울러 2-HEA 첨가에 의한 박리강도의 증가가 두드러짐을 알 수 있다. 이는 상대적으로 저분자량 2-EHA 혹은 2-HEA가 표면 접착에 더 효과적임을 알 수 있다.

Figure 4에 2-HEA의 함량 증가가 접착 필름의 유지력(holding power)에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는

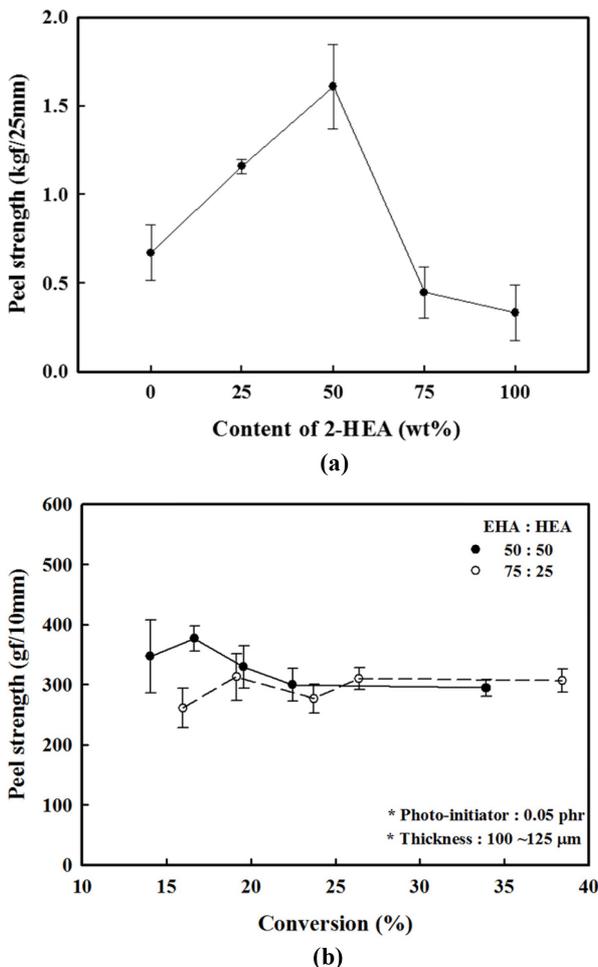


Figure 3. Mechanical properties (peel strength) depend on: (a) 2-EHA/2-HEA composition; (b) conversion.

바와 같이 일정 무게의 추를 광접착 필름에 적용했을 때 늘어나는 길이가 2-HEA의 함량 증가에 따라 감소하는 것을 보아 2-HEA 첨가는 유지력을 증가시킴을 알 수 있다. 유지력은 접착 내부의 응집력(cohesion)과 관련 있으며 따라서 2-HEA의 첨가는 박리강도의 증가와 함께 응집력도 함께 증가시킴을 알 수 있다. 하지만, 50% 이상의 첨가에서는 응집력 변화에 영향을 주지 못함을 확인할 수 있었다.

Figure 5에 2-HEA 함량에 따른 표면에너지의 변화를 표면 접촉각을 측정하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 2-HEA가 증가할수록 접촉각이 감소하는 것으로 보아 접착제의 표면이 친수성으로 변화됨을 알 수 있다. 2-HEA는 2-EHA와 비교하여 보면 상대적으로 수산기(hydroxyl group)가 많으며 따라서 표면 친수성이 증가됨을 알 수 있으며 이러한 표면 특성의 변화는 접착제의 젖음성을 증가시킨다.

Figure 6에 접착 수지가 코팅된 필름의 광투과 특성을 나

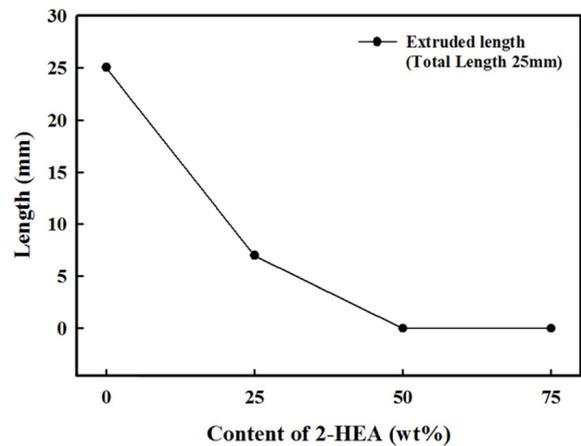


Figure 4. Holding power of OCR films as a function of 2-EHA/2-HEA composition.

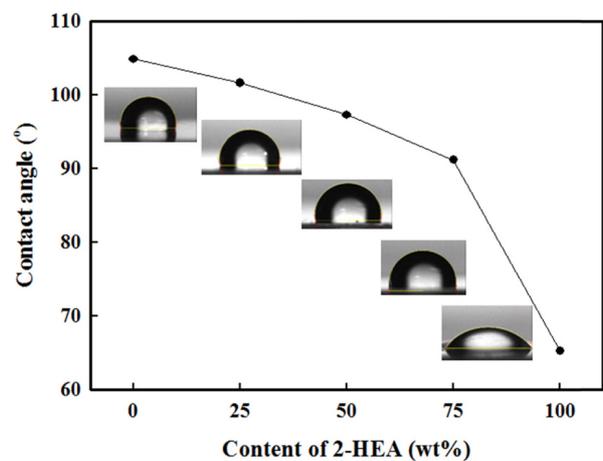


Figure 5. Surface characteristic of OCR as a function of 2-EHA/2-HEA composition.

타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 2-EHA/2-HEA 조성비에 관계없이 투과도는 90% 이상으로 아크릴계 접착제의 장점인 우수한 투과성을 지님을 알 수 있다. 하지만, 2-HEA 함량이 증가할수록 광소자에서 단점으로 작용하는 헤이즈는 증가함을 보인다. 이는 2-EHA/2-HEA 공중합체에 의한 내부 산란 혹은 표면 거칠기 변화의 결과임을 알 수 있다. 하지만, 이와 같은 헤이즈 변화는 50 wt% 이하의 2-HEA 첨가의 경우 상대적으로 헤이즈 증가가 적어 접착력 및 유지력이 우수하며 동시에 광학 특성이 유지되는 광점착 수지의 제조가 가능함을 확인할 수 있다.

광점착 필름의 경우, 광소자 사용 용도에 따라 점착필름의 굴절률은 매우 중요한 요소 중에 하나이다. Figure 7에 첨가된 2-HEA가 점착제 굴절률에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 광중합 전의 2-EHA/2-HEA 단량체 혼합물과 낮은 전환율로 광중합시킨 점착제의 경우, 상대적으로 굴절률이 높은 2-HEA가 첨가되면 굴절률이 증가됨을

알 수 있으나 그 변화가 크지 않은 반면 점착 필름 제조 후 이를 광경화시킨 경우, 2-HEA 증가에 따라 굴절률 변화가 매우 큼을 알 수 있으며 이러한 변화는 50% 이상의 2-HEA

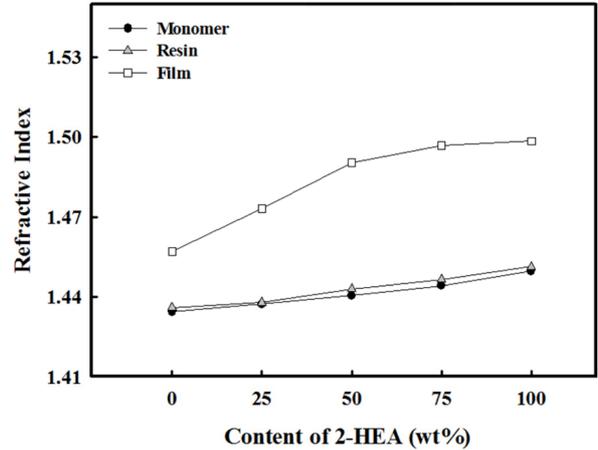
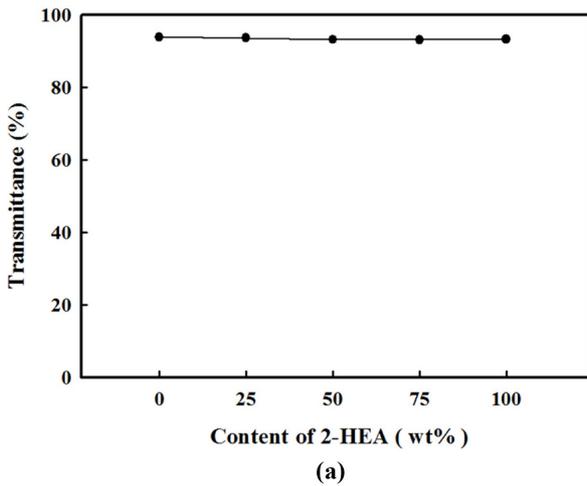
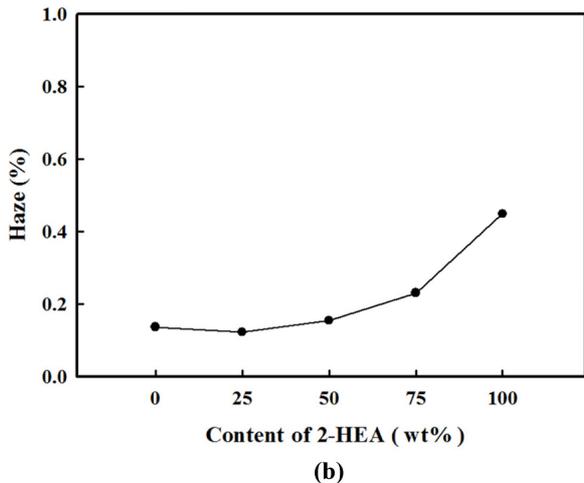


Figure 7. Refractive index of 2-EHA/2-HEA OCR.

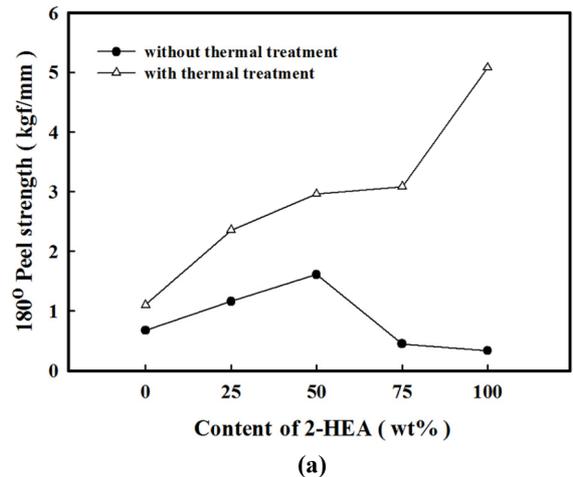


(a)

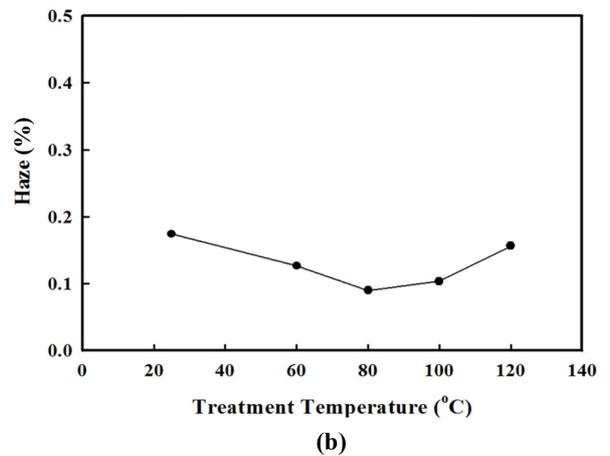


(b)

Figure 6. Optical properties depend on 2-EHA/2-HEA composition: (a) transmittance; (b) haze.



(a)



(b)

Figure 8. Effect of thermal treatment of 2-EHA/2-HEA OCR: (a) peel strength; (b) haze.

첨가에서는 크게 변화되지 않음을 알 수 있다. 이러한 이유는 단량체 혼합물과 낮은 전환율로 제조된 접착수지는 액상이며 광중합에 의하여 완전한 아크릴레이트 고분자를 형성하지 못하며 따라서 분자량도 상대적으로 적음에 기인된다. 반면, UV조사에 의하여 광경화가 완료된 접착 필름은 광경화에 의한 접착제 고상화와 함께 분자량 증가에 의하여 굴절률의 변화가 진행됨을 알 수 있다.

Figure 8(a)에 광접착 필름의 UV조사 전 열처리가 접착력에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 열처리에 의하여 접착력이 현저히 증가하는 것을 알 수 있다. 이런 결과는 열처리 과정에서 접착제 사슬의 유연성이 증가하여 접착 계면으로 침투가 용이하며 아울러 사슬이완이 완전히 일어나 접착력이 증가하는 것으로 판단된다. Figure 8(b)에 열처리가 접착 필름(50/50)의 헤이즈에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 80 °C의 열처리에서 헤이즈가 감소함을 알 수 있다. 이는 접착제의 사슬 이완 현상에 의해 내부에 존재했던 응력에 의한 빛 산란이 최소화되었기 때문으로 사료된다. 따라서 열처리는 접착력 향상을 위하여 첨가된 2-HEA의 문제점으로 나타난 헤이즈에 의한 광학적 특성 감소의 해결방안으로 제시될 수 있을 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 2-EHA에 기능성 단량체인 2-HEA를 첨가하여 제조된 접착제의 물성 변화에 대하여 검토하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 상대적으로 soft한 2-EHA에 hard한 2-HEA를 첨가하는 경우 유리전이온도 증가를 확인하여 이들의 접착력이 개선될 수 있음을 확인하였다.
2. 상대적으로 hard한 아크릴레이트 단량체인 2-HEA를 2-EHA에 50%까지 첨가하는 경우 peel strength와 holding power가 증가함을 확인하였다.
3. 이러한 접착력의 향상은 2-HEA의 경직한 성질과 함께 2-HEA OH기에 의한 친수성 증가에 의하여 접착력의 향상되며 동시에 재작업성도 함께 증가될 것으로 판단된다.

4. 2-HEA 첨가는 접착력 향상에는 도움을 주는 반면 광접착제의 주요 특성인 굴절률 증가, 헤이즈 증가와 같은 광학 특성에 영향을 미침을 확인하였다. 광소자에 단점으로 작용하는 헤이즈 증가는 열처리에 의하여 개선될 수 있음을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 2016년도 경기도지역협력연구사업 (GRRC단국 2014-B03, 광전소자 기능성 코팅액 제조 및 코팅 공정 개발)에 의하여 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. I. Benedek and L. J. Heymans, *Pressure Sensitive Adhesives Technology*, Marcel Dekker Inc, New York, 1997.
2. C. Creton, *Pressure-sensitive adhesives: an introductory course*, *MRS Bull.*, **28**, 434 (2003).
3. M. Feldstein, E. Dormidontova, and A. R. Khokhlov, *Prog. Polym. Sci.*, **42**, 79 (2015).
4. Z. Czech, A. Kowalczyk, J. Kabatc, and J. Świdorska, *Eur. Polym. J.*, **48**, 8 (2012).
5. J. P. Fouassier, X. Allonas, and D. Burget, *Prog. Org. Coat.*, **47**, 16 (2003).
6. Z. Czech and M. Wesolowski, *Eur. Polym. J.*, **43**, 8 (2007).
7. X. Jin, Y. P. Bai, L. Shao, B. H. Yang, and Y. P. Tang, *Express Polym. Lett.*, **3**, 12 (2009).
8. S. W. Lee, J. W. Park, C. H. Park, and H. J. Kim, *Int. J. Adhes.*, **50**, 93 (2014).
9. J. Asahara, A. Takemura, N. Hori, H. Ono, and H. Matsui, *Polymer*, **45**, 4917 (2004).
10. J. Kajtna and M. Krajnc, *Int. J. Adhes.*, **41**, 152 (2013).
11. A. Falsafi and M. Tirrell, *Langmuir*, **16**, 1816 (2000).
12. Z. Czech, H. Loclair, and M. Wesolowski, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **14**, 141 (2007).
13. C. H. Park, S. J. Lee, T. H. Lee, and H. J. Kim, *React. Funct. Polym.*, **100**, 130 (2016).
14. J. Kajtna, B. Alic, M. Krajnc, and U. Sebenik, *Int. J. Adhes.*, **49**, 130 (2014).